



REC'D 24 OCT 2003	
WIPO	PCT

#2

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 JUL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260399

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>16 AOUT 2002</b> <b>INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0210030</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 7 AOUT 2002</b>		<b>Réserve à l'INPI</b>	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) <b>PP/vm - AM 1878</b>		<b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  <b>ATOFINA</b> <b>DRDC / DPI</b> <b>4-8, cours Michelet - La Défense 10</b> <b>92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX</b>  <b>A l'attention de Monsieur Pierre POISSON</b>	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____			
Demande de brevet initiale			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  Alcoxyamines issues de nitroxydes b-phosphoré, leur utilisation en polymérisation radicalaire.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	4-8, cours Michelet	
	Code postal et ville	92800 PUTEAUX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.68	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)		pierre.poisson@atofina.com	

REMISE DES PIÈCES <b>17 AOÛT 2002</b> <b>INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0210030</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		PP/vm - AM 1878	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		POISSON	
Prénom		Pierre	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 08901	
Adresse	Rue	DRDC / DPI 4-8, cours Michelet - La Défense 10	
	Code postal et ville	92091	PARIS LA DEFENSE CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.68	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.87	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		pierre.poisson@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> ) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Pierre POISSON		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI MME BLANCANEAU	

# ALCOXYAMINES ISSUES DE NITROXYDES $\beta$ -PHOSPHORE, LEUR UTILISATION EN POLYMERISATION RADICALEIRE

-----

La présente invention a pour objet des hydroxylamines  $\alpha,\beta,\beta$ -trisubstituées,  
5 ci-après désignées par alcoxyamines, obtenues notamment à partir de nitroxydes- $\beta$ -phosphoré, utilisables comme amorceurs des polymérisations radicalaires.

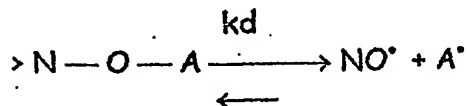
Dans la demande de brevet français n° 99 01998 du 18 février 1999 publiée  
sous le numéro 2789991, il est décrit des alcoxyamines issues de nitroxydes- $\beta$ -  
10 phosphoré tels que le N-tertiobutyl, N-1 diéthyl-2,2-diméthylpropyl, O-1-méthyl-1-méthoxy-carbonyléthylhydroxylamine qui, utilisées comme amorceurs des polymérisations ou copolymérisations d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, procurent un excellent contrôle de la polymolécularité tout en assurant une bonne vitesse de polymérisation ou de copolymérisation.

Cependant, la demanderesse a constaté que l'utilisation desdites  
15 alcoxyamines pour la polymérisation ou la copolymérisation de certains monomères polymérisables par voie radicalaire présentait quelques inconvénients.

Ainsi, l'obtention de hautes masses molaires est difficile à atteindre. En  
outre, on observe des risques d'emballement de la polymérisation avec des monomères  
ayant des grandes constantes de propagation ( $k_p$ ), comme certains acrylates, lorsque  
20 ces amorceurs sont utilisés seuls.

Sans que la demanderesse soit tenue à une quelconque explication, elle pense  
qu'au tout début de l'amorçage de la polymérisation de monomères ayant des  $k_p$   
élevés, en présence desdites alcoxyamines, il y a une production de radicaux  
hydrocarbonés  $R^\bullet$  qui se propagent très vite pour conduire à de très hautes masses,  
25 cette réaction initiale de propagation est très exothermique et on assiste à un emballement de la polymérisation radicalaire. Le radical persistant nitroxyde  $>NO^\bullet$  formé à partir du clivage homolytique d'une alcoxyamine  $>N-O-A$  selon le schéma réactionnel :

30



avec une constante cinétique de dissociation  $k_d$  trop faible par rapport à  $k_p$ , ne peut  
35 plus contrôler la réaction de polymérisation car il se trouve être en concentration insuffisante pour contrôler la croissance des chaînes et donc le dégagement de chaleur.

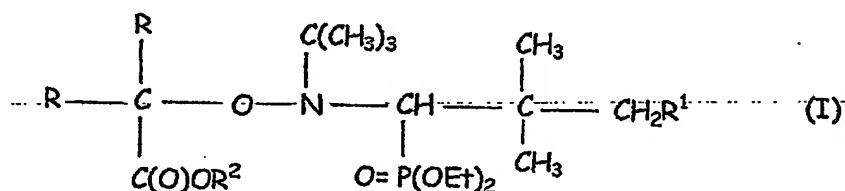
Afin de remédier à cet inconvénient, certains auteurs ont ajouté, en début de polymérisation, en plus de l'alcoxyamine, un nitroxyde (D. Benoit et col. J. Am. Chem. Soc., 121, pages 3904-3920, 1999).

Cette façon de procéder n'est pas satisfaisante industriellement car il faut adapter sans cesse le rapport alcoxyamine / nitroxyde au type de monomère ou mélange de monomères à polymériser et à la température de polymérisation.

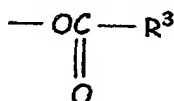
D'autre part, l'utilisation desdites alcoxyamines contrôle très difficilement la polymérisation des méthacrylates d'alkyle comme le méthacrylate de méthyle (MMA) ou la copolymérisation de mélanges de monomères contenant des proportions importantes de méthacrylates d'alkyle.

La demanderesse a maintenant trouvé que l'utilisation de certaines alcoxyamines dérivées notamment de nitroxydes  $\beta$ -phosphoré comme amorceurs des polymérisations ou copolymérisations d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire permettait d'obvier les inconvénients mentionnés ci-dessus.

L'invention a donc pour objet l'utilisation d'alcoxyamines de formule :



dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3,  $\text{R}^1$  représente un atome d'hydrogène ou un reste :



dans lequel  $\text{R}^3$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ;  $\text{R}^2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un métal alcalin tel que Li, Na, K ;  $\text{H}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_3\text{HN}^+$  et présentant une constante cinétique de dissociation  $k_d$ , mesurée à  $120^\circ\text{C}$  par RPE, supérieure à  $0,05 \text{ s}^{-1}$  et, de préférence supérieure à  $0,1 \text{ s}^{-1}$ .

Parmi les alcoxyamines de formule (I), on préfère utiliser tout particulièrement celles dans lesquels  $\text{R} = \text{CH}_3-$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$  et  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3-$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ , Li et Na.

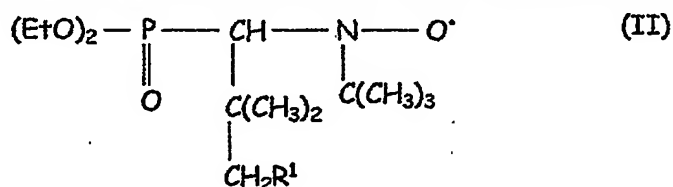
Les alcoxyamines de formule (I) dans laquelle  $\text{R}^1 = \text{H}$  et  $\text{R}^2$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6 sont connues.

L'invention a donc également pour objet les alcoxyamines de formule (I), à l'exclusion des alcoxyamines de formule (I) dans laquelle  $R^1=H$  et  $R^2$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone, allant de 1 à 6.

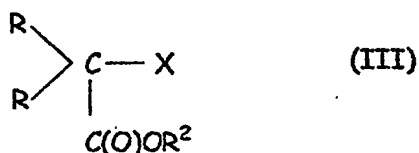
- 5 Les alcoxyamines de formule (I) peuvent être préparées selon des méthodes connues dans la littérature. La méthode la plus courante implique le couplage d'un radical carboné avec un radical nitroxyde.

- Parmi toutes ces méthodes, on utilisera de préférence pour la préparation des composés de formule (I), la méthode mettant en jeu la réaction dite ATRA (Atom  
10 Transfer Radical Addition), comme décrite dans la demande de brevet française 2791979 intégrée dans la présente par référence.

Cette méthode consiste à faire réagir un nitroxyde de formule :



avec un dérivé halogéné de formule :



15

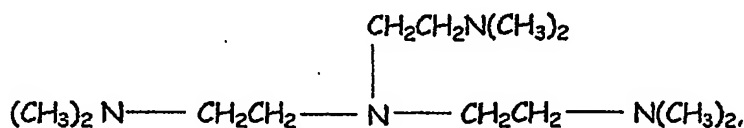
dans laquelle X représente un atome de chlore ou un atome de brome, R,  $R^1$  et  $R^2$  ayant la même signification que dans la formule (I), en milieu solvant organique non miscible à l'eau, en présence d'un système organométallique  $\text{MA(L)}_n$  (IV), dans lequel :

M représente un métal tel que le cuivre,

- 20 A représente un atome de chlore ou un atome de brome,

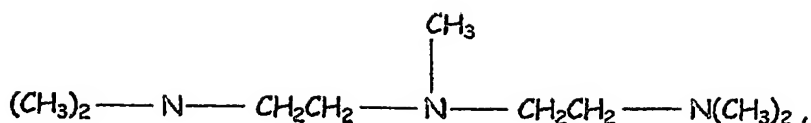
L représente un ligand du métal M, et est choisi parmi des polyamines telles que :

- la tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine :

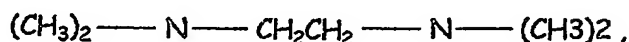


25

- la N, N, N', N', N'' — pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) :

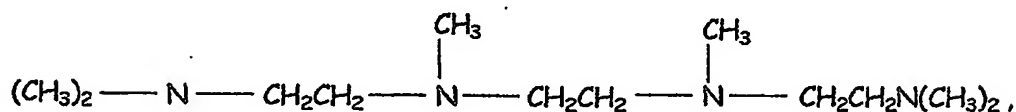


- la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine :



5

- la 1, 1, 4, 7, 10, 10-hexaméthyltriéthylènetétramine (HMTETA) :



10 les polyamines cycliques telles que :

- le 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane,
- le 1,5,9-triméthyl-1,5,9-triazacyclododécane,
- le 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane,

en mélangeant sous agitation dans le solvant organique un sel métallique MA, le ligand

15 L, le dérivé halogéné (III) et le nitroxyde (II) selon un rapport molaire (III) / (II) allant de 1 à 1,4 et en maintenant le milieu réactionnel sous agitation à une température comprise entre 20°C et 40°C jusqu'à disparition complète du nitroxyde (II), puis en récupérant la phase organique qui est lavée avec de l'eau, puis en isolant l'alcoxyamine (I) par évaporation du solvant organique sous pression réduite.

20 Comme solvant organique, on utilisera de préférence un hydrocarbure aromatique.

Le sel métallique utilisé de préférence est CuBr.

On peut également introduire dans le milieu réactionnel CuBr (dans lequel le cuivre est au degré d'oxydation 1) et du cuivre.

25 Les sels alcalins des alcoxymines (I) ( $R^2 = \text{Li, Na, K}$ ) peuvent être obtenus aisément en dissolvant, à froid, l'alcoxyamine (I) sous forme acide ( $R^2 = \text{H}$ ) dans un minimum de méthanol puis on ajoute 1,05 équivalent d'hydroxyde alcalin dans un minimum d'eau. Le mélange eau / méthanol est évaporé sous pression réduite et l'eau restant est éliminée azéotropiquement au moyen du cyclohexane ou du benzène.

30 Les alcoxyamines de formule (I) selon la présente invention peuvent être utilisées pour la polymérisation et la copolymérisation de tout monomère présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire. La polymérisation ou la copolymérisation est réalisée, dans les conditions habituelles connues de l'homme du métier compte tenu du ou des monomères considérés, en

masse, en solution, en émulsion en suspension ou en miniémulsion. Les monomères considérés peuvent être un monomère vinylaromatique (styrène, styrènes substitués), un diène, un monomère acrylique tel que l'acide acrylique, les acrylates d'alkyle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle ou de butyle, un monomère méthacrylique comme  
 5 l'acide méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou encore la vinylpyrrolidinone ou un mélange d'au moins deux monomères précités.

Les alcoxyamines (I) peuvent être introduites dans le milieu de polymérisation ou de copolymérisation à des teneurs allant de 0,005 % à 40 % en poids par rapport  
 10 au(x) monomère(s) mis en œuvre et, de préférence, à des teneurs allant de 0,01 % à 10 %.

L'invention a donc également pour objet les (co)polymères fonctionnels obtenus par un procédé de (co)polymérisation utilisant les alcoxyamines de formule (I) comme amorceurs.

15 L'utilisation des alcoxyamines (I) de l'invention présente de nombreux avantages.

Elles permettent d'obtenir des hautes masses molaires avec un bon contrôle et un faible indice de polymolécularité. On n'observe aucun emballlement de la polymérisation, notamment dans le cas de monomères à haut  $k_p$  comme l'acrylate de  
 20 butyle, et ce, en absence de nitroxyde libre. Elles permettent un contrôle (partiel) de la polymérisation des méthacrylates d'alkyles comme le MMA, notamment dans le cas de mélange de monomères contenant au moins 85 % de méthacrylate d'alkyle.

Dans le cas où  $R^2$  est un hydrogène, un métal alcalin ou un radical tertibutyle, elles permettent également d'obtenir des (co)polymères fonctionnels présentant des  
 25 fonctions réactives qui permettent de réaliser des transformations chimiques telles que greffage, couplage.

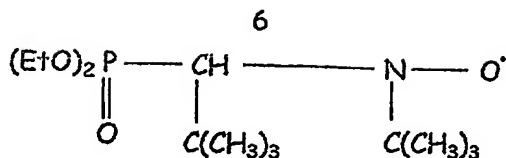
Les alcoxyamines de formule (I) de la présente invention, présentent en outre l'avantage d'être des solides stables facilement purifiables. Sans que la demanderesse soit tenue à une quelconque explication, on pense que cet état résulte  
 30 du fait que dans l'alcoxyamine de formule (I), le carbone porteur des radicaux R et  $R^2$  ne présente pas d'assymétrie contrairement aux alcoxyamines mentionnées dans la demande de brevet français n° 99 01998.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

### 35 REMARQUES GENERALES :

- Le nitroxyde utilisé comme réactif a pour formule :





désigné ci-après SG1.

Il a été obtenu par oxydation du 2,2-diméthyl-1-(1,1-diméthylamino)propyl phosphonate de diéthyle avec l'acide peracétique selon un protocole décrit dans le brevet français n° 2 788 270.

- Les composés obtenus dans les exemples de synthèse sont identifiés par microanalyse C, H, N et par RMN du  $^1\text{H}$ , du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{31}\text{P}$ .

Les spectres de RMN ont été effectués sur un appareil BRUKER AC 400 ( $^1\text{H}$ , 100 MHz ;  $^{31}\text{P}$ , 40,53 MHz ;  $^{13}\text{C}$ , 25,18 MHz). Les RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  sont réalisées avec découplage au  $^1\text{H}$ .

Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm, par rapport au tétraméthylsilane (référence interne) pour le proton et le carbone, par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85 % (référence externe) pour le phosphore.

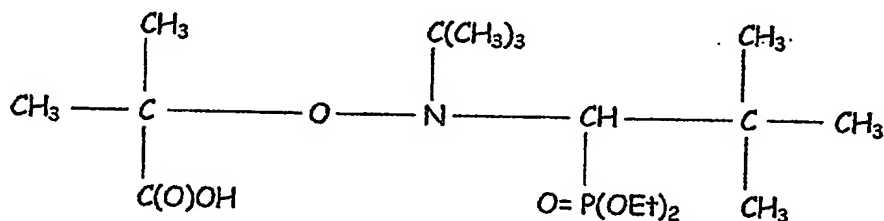
Les solvants utilisés sont soit  $\text{CDCl}_3$ , soit  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

- Les constantes cinétiques de dissociation  $k_d$  ont été mesurées à  $120^\circ\text{C}$  par résonance paraélectronique quantitative (RPE) selon la méthode décrite par Sylvain Marque et col., dans *Macromolecules*, 33, pages 4403 à 4410, 2000.

Le principe consiste à piéger entièrement et rapidement, dès sa formation, le radical transitoire hydrocarboné, par un nitroxyde tel que le galvinoxyle (2,6-di-tert-butyl-4-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidène-méthyl)phénol) pour conduire à une autre alcoxyamine non réactive.

#### > Exemple 1 :

Préparation de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionique.



#### 30 > mode opératoire :

Dans un réacteur en verre de 2 l purgé à l'azote, on introduit 500 ml de toluène dégazé, 35,9 g de  $\text{CuBr}$  (250 mmol), 15,9 g de cuivre en poudre (250 mmol), 86,7 g de N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine-PMDETA-(500 mmol) puis, sous agitation et à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ), on introduit un mélange contenant

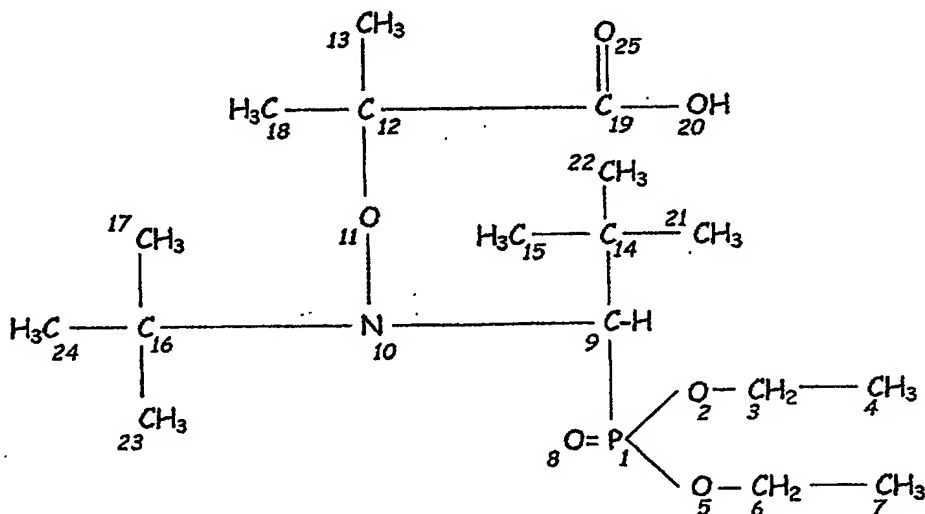
500 ml de toluène dégazé, 42,1 g d'acide 2-bromo-2-méthylpro-pionique (250 mmol) et 78,9 g de SG1 à 84 % soit 225 mmol.

On laisse réagir 90 minutes à température ambiante et sous agitation, puis on filtre le milieu réactionnel. Le filtrat toluénique est lavé deux fois avec 1,5 l d'une solution aqueuse saturée en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

On obtient un solide jaunâtre qui est lavé au pentane pour donner 51 g d'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]pro-pionique (rendement 60 %).

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

- 10 - masse molaire déterminée par spectrométrie de masse :  $381,44 / \text{g.mol}^{-1}$  (pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}$ )
- analyse élémentaire (formule brute :  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}$ ) :
  - % calculé : C=53,53, H=9,51, N=3,67
  - % trouvé : C=53,57, H=9,28, N=3,77
- 15 - fusion effectuée sur appareil Büchi B-540 :  $124^\circ\text{C} / 125^\circ\text{C}$



- RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  27,7
- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :
  - 20  $\delta$  1,15 (singlet, 9H sur carbones 15, 21 et 22),
  - $\delta$  1,24 (singlet, 9H sur carbones 17, 23 et 24),
  - $\delta$  1,33-1,36 (multiplet, 6H sur carbones 4 et 7),
  - $\delta$  1,61 (multiplet, 3H sur carbone 18),
  - $\delta$  1,78 (multiplet, 3H sur carbone 13),
  - 25  $\delta$  3,41 (doublet, 1H sur carbone 9),
  - $\delta$  3,98-4,98 (multiplet, 4H sur carbone 3 et 6)
  - $\delta$  11,8 (singlet  $-\text{OH}$ ).

◦ RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):

N° atome de carbone	$\delta$
3 et 6	60,28 - 63,32
9	69,86
12	63
13	28,51
14	36,04
15, 21 et 22	29,75
16	63,31
17, 23 et 24	28,74
18	24,08
19	176,70

$k_d (120^\circ\text{C}) = 0,2 \text{ s}^{-1}$ .

5 ► Exemples 1A et 1B :

Synthèse de 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionates d'alkyle.

► mode opératoire :

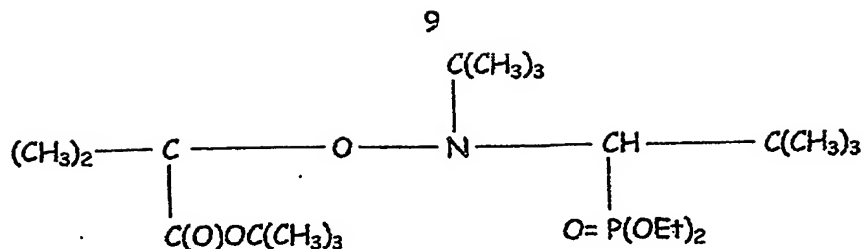
10 Dans un ballon mini d'un septum, on place du bromure cuivreux  $\text{CuBr}$ , du cuivre  $\text{Cu}^0$ , et du benzène anhydre. La solution est ensuite déoxygénée au moyen d'un barbotage d'azote pendant 10 minutes. On introduit ensuite sous atmosphère inerte la N,N, N',N',N"-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA). Le barbotage d'azote est maintenu 10 minutes supplémentaires.

15 Dans un autre ballon, on place l'ester  $\alpha$ -bromé et le nitroxyde SG1 dans du benzène anhydre. La solution est également dégazée par barbotage d'azote pendant 10 minutes. Cette solution est ensuite transférée dans le premier ballon sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel refroidi au moyen d'un mélange eau / glace est maintenu sous agitation magnétique 15 min, puis 45 min à température ambiante.

20 La solution est ensuite filtrée sur celite et le précipité est lavé à l'éther. Le filtrat est lavé à l'eau glacée jusqu'à obtention d'une phase aqueuse incolore. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  à  $0^\circ\text{C}$ , évaporée dans un premier temps à l'évaporateur rotatif ROTAVAPOR puis sur rampe à pression réduite 0,08 mbar.

25 ► Exemple 1A :

Synthèse du 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de tertibutyle.



Réactifs : Benzène (18 ml + 18 ml). CuBr : 1,47 g (10,2 mmol), Cu<sup>0</sup> : 0,65 g (10,2 mmol), PMDETA : 4,3 ml (20,4 mmol), SG1 : 2 g (6,8 mmol) : 2-bromo-2-méthylpropionate de tertio-butyle : 2,23 g (10,2 mmol). L'alcoxyamine obtenue, est purifiée sur colonne de  
 5 silice en utilisant comme éluant un mélange pentane / éther éthylique 3/1. L'alcoxyamine se solidifie à -18°C pour donner une poudre blanche. Rendement 70 %.  
 kd (120°C) = 0,2 s<sup>-1</sup>.

Fusion : 44-46°C

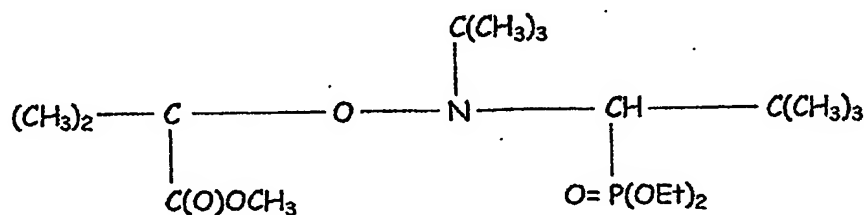
RMN<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, 121,59 MHz) : δ 25,50 ppm.

10 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ 1,12 ppm (s, 9 H) ; 1,20 (s, 9 H), 1,29 (m, 6 H) ; 1,46 (s, 9 H), 1,55 (s, 3 H) ; 1,67 (s, 3 H) ; 3,28 (d, J<sub>H-P</sub> = 27 Hz, 1 H) ; 3,90-4,16 (m, 2 H) ; 4,27-4,45 (m, 2 H).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75,48 MHz) : δ 16,27 ppm (d, J<sub>C-P</sub> = 6,8 Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 16,65 (d, J<sub>C-P</sub> = 5,3 Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 22,01 (s, CH<sub>3</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-C=O) ; 27,93 (s, tBu) ; 28,15 (s, tBu) ;  
 15 28,77 (s, CH<sub>3</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-C=O) ; 30,18 (d, J<sub>C-P</sub> = 4,52 Hz, CH-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 36,00 (d, J<sub>C-P</sub> = 6,0 Hz, CH-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 58,62 (d, J<sub>C-P</sub> = 7,5 Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 61,68 (d, J<sub>C-P</sub> = 6,0 Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ; 62,08 (s, N-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 69,93 (d, J<sub>C-P</sub> = 137,4 Hz, CH-P) ; 80,81 (s, O-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ; 84,41 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C-C=O) ; 174,39 (s, C=O).

## 20 > Exemple 1B :

Synthèse du 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de méthyle.



25

Réactifs : identiques à l'exemple 1A, excepté que l'on remplace le 2-bromo-2-méthylpropionate de tertio-butyle par la même quantité molaire de 2-bromo-2-méthylpropionate de méthyle : (10,2 mmol).

L'alcoxyamine est obtenue sans purification supplémentaire et se solidifie à  $-18^{\circ}\text{C}$  pour donner une poudre blanche.

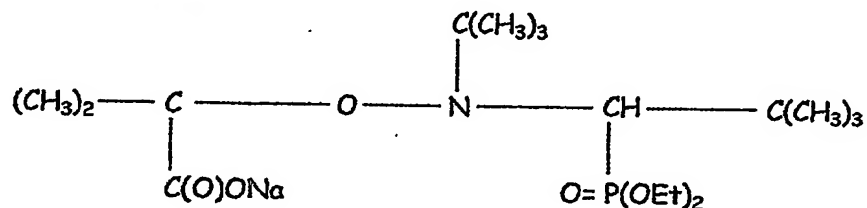
$k_d(120^{\circ}\text{C}) = 0,8 \text{ s}^{-1}$ .

Fusion :  $56-58^{\circ}\text{C}$

- 5 RMN du  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  sont en accord avec celles mentionnées dans la demande de brevet français n° 2 789 991.

➤ Exemple 1C :

Synthèse du 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de sodium.



10

L'alcoxyamine acide propionique / SG1 obtenue à l'exemple 1 est dissoute dans un minimum de méthanol. Puis, on y ajoute 1,05 équivalent de soude dissoute dans un minimum d'eau. Le mélange eau / méthanol est évaporé sous pression réduite jusqu'à obtention du sel de sodium qui se présente sous forme d'un solide blanc. On

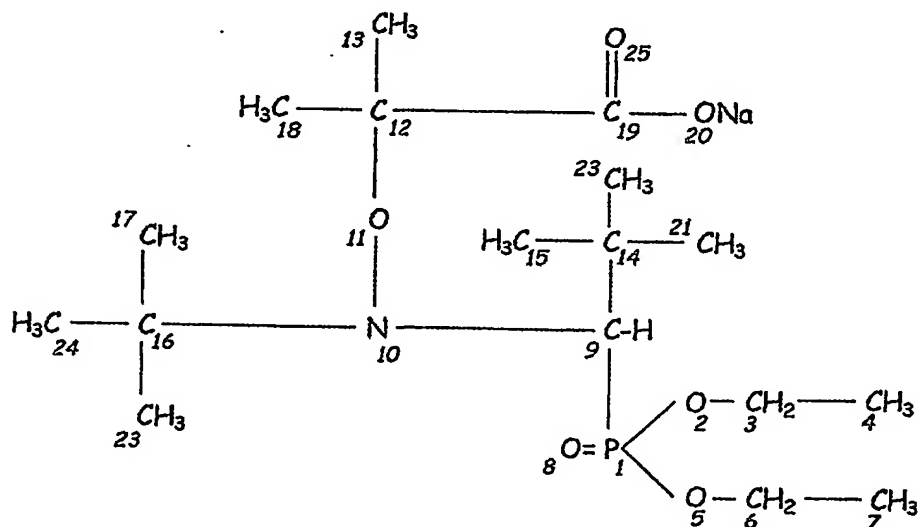
- 15 rajoute du cyclohexane afin d'éliminer les traces d'eau par distillation de l'azéotrope eau / cyclohexane.

Analyse élémentaire (formule brute  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}_6\text{PNa}$ )

Pourcentage calculé : C = 50,61 ; H = 8,74 ; N = 3,47

Pourcentage trouvé : C = 49,29 ; H = 8,97 ; N = 3,01

- 20  $k_d(120^{\circ}\text{C}) = 0,2 \text{ s}^{-1}$



◦ RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta$  28,05

◦ RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :

$\delta$  1,24-1,48 (massif, 24H sur carbones 4, 7, 15, 17, 21 et 24),

$\delta$  1,91 (singulet, 3H sur carbone 18),

5  $\delta$  2,07 (singulet, 3H sur carbone 13),

$\delta$  3,43 (doublet, 1H sur carbone 9),

$\delta$  4,15-4,6 (massif, 4H sur carbone 3 et 6)

◦ RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :

N° atome de carbone :	$\delta$
3,6	61,33-61,42
4,7	16,55-16,70
9	71,08
12	86,36
13/18	24-29,10
14	36,24
15,21 et 22	30,23
16	62,42
17,28 et 24	29,27
19	180,74

10

### > Exemples 2, 3 et 4 :

Utilisation de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl)-2,2-diméthylpropyl]aminoxy] ci-après acide propionique/SG1 comme amorceur dans la polymérisation de l'acrylate de butyle.

15

### > Mode opératoire général :

Dans un réacteur en verre de 100 ml, muni d'un réfrigérant, d'une arrivée de gaz inerte ( $\text{N}_2$ ) et d'une sonde de température, nous avons introduit x g d'alcoxyamine et 60 g d'acrylate de butyle (BA). Le milieu a été dégazé par barbotage d'azote pendant 20 minutes, puis placé sous agitation magnétique dans un bain d'huile thermostaté à  $120^\circ\text{C}$ . A intervalles de temps réguliers, des échantillons ont été prélevés sous atmosphère inerte.

20

La RMN du proton nous a permis de suivre la conversion du monomère. La détermination des masses molaires moyennes du polymère et de leur indice de polymolécularité a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (CES), grâce à une calibration universelle utilisant des standards de polystyrène et les coefficients de Mark-Houwink du polyacrylate de butyle dans le THF. Les chromatogrammes ont

25

été enregistrés par un logiciel Millénium 32 muni d'une pompe Waters 515HPLC, d'un réfractomètre WATERS 2410, de 3 colonnes Styragel (éluant : THF, 30°C).

➤ Exemple 2 (conforme à l'invention):

- 5 -  $x = 0,304$  g d'alcoxyamine acide propionique/SG1 obtenue selon l'exemple 1,  
 - la masse théorique  $M_{n_{th}}$  visée, exprimée comme étant le rapport de la concentration initiale du monomère multiplié par la masse molaire du monomère sur la concentration initiale en alcoxyamine, à 100% de conversion est de  $75\ 000\text{ g.mol}^{-1}$ .

10 ➤ Exemple 3 (conforme à l'invention):

- $x = 0,114$  g d'alcoxyamine acide propionique/SG1,  
 -  $M_{n_{th}} = 200\ 000\text{ g.mol}^{-1}$

➤ Exemple 4 (non-conforme à l'invention):

- 15 -  $x = 0,114$  g de MONAMS, plus 2 mg de SG1

MONAMS : N-tertiobutyl, N-1-diéthylphospho-2,2-diméthylpropyl, O-1-méthyl-1-méthoxycarbonyl-éthylhydroxylamine.

- $M_{n_{th}}$  visée avec la MONAMS est de  $200\ 000\text{ g.mol}^{-1}$

Les résultats sont reportés dans les tableaux 1 (exemple 2), 2 (exemple 3) et

20 3 (exemple 4) ci-après.

Dans ces tableaux,  $t(s)$  représente le temps de polymérisation en secondes,

$T_c$  le taux de conversion,

$I_p$  l'indice de polymolécularité qui est le rapport  $M_w / M_n$ .

$t(s)$	$T_c$	$\ln(1/(1-T_c))$	$M_n(th)$	$M_n$	$M_w$	$I_p$
0	0	0				
300	0,09	0,094	6300	5700	10500	1,84
1800	0,32	0,385	22400	23600	31800	1,35
3600	0,52	0,729	36300	35200	44400	1,26
6300	0,72	1,272	50400	44300	56400	1,27

25 TABLEAU 1 ~ Résultats de l'exemple 2

Les résultats permettent de tracer les courbes cinétiques suivantes associées à chaque exemple :

- $\ln(1/1 - T_c)$  en fonction du temps ;  $M_n(th)$ ,  $M_n$  et  $I_p$  en fonction du taux de  
 30 conversion  $T_c$ .

Les courbes cinétiques correspondant aux résultats de l'exemple 2 sont représentées sur les figures suivantes :

Figure 1 :  $\ln(1/(1-T_c)) = f(t)$  ;

Figure 2 :  $M_n(th)$ ,  $M_n$ ,  $I_p = f(T_c)$

t(s)	Tc	$\ln(1/(1-Tc))$	Mn(th)	Mn	Mw	Ip
0	0	0				
720	0,05	0,048	9400	35500	50500	1,42
1200	0,11	0,116	22000	47500	66300	1,40
2400	0,25	0,287	50000	74500	108900	1,46
3300	0,53	0,755	106000	86300	148700	1,72
6000	0,62	0,967	124000	89700	172000	1,92
8400	0,79	1,560	158000	96800	168100	1,74
9600	0,80	1,609	160000	110900	177200	1,60
12600	0,82	1,714	164000	141800	220700	1,56

TABLEAU 2 ~ Résultats de l'exemple 3

Les courbes cinétiques correspondant aux résultats de l'exemple 3 sont représentées sur les figures suivantes :

Figure 3 :  $\ln(1/(1-Tc)) = f(t)$  :

Figure 4 :  $Mn_{(th)}, Mn, Ip = f(Tc)$

t(s)	Tc	$\ln(1/(1-Tc))$	Mn(th)	Mn	Mw	Ip
0	0	0				
600	0,06	0,060	12000	27700	38400	1,39
1500	0,13	0,139	26000	53900	94900	1,76
2700	0,24	0,274	48000	66600	106800	1,60
3600	0,56	0,820	112000	88900	130800	1,47
5400	0,65	1,049	130000	104200	155800	1,50
7200	0,71	1,237	142000	100500	190600	1,60
10800	0,75	1,386	150000	103300	177600	1,72
13200	0,76	1,427	152000	113900	198300	1,74
19800	0,79	1,560	158000	105800	264800	2,50

TABLEAU 3 ~ Résultats de l'exemple 4

Les courbes cinétiques correspondant aux résultats de l'exemple 2 sont représentées sur les figures suivantes :

Figure 5 :  $\ln(1/(1-Tc)) = f(t)$  :

Figure 6 :  $Mn_{(th)}, Mn, Ip = f(Tc)$

Le bon alignement des points sur les figures 1, 2, 3 et 4 des courbes et le faible indice de polymolécularité ( $Ip$ ) sont caractéristiques d'une polymérisation



radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle avec l'alcoxyamine acide propionique /SG1 de la présente invention.

➤ Exemple 5 :

- 5 Utilisation de l'alcoxyamine acide propionique/SG1 comme amorceur dans la copolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) avec l'acrylate de butyle (BA).

➤ Mode opératoire :

- 10 Dans un réacteur en verre de 100 ml, muni d'un réfrigérant, d'une double enveloppe avec circulation d'huile, d'une arrivée de gaz inerte ( $N_2$ ) et d'une sonde de température, nous avons introduit 0,953 g d'alcoxyamine acide propionique /SG1, 42,5 g de MMA et 7,5 g de BA.

- 15 Le milieu a été dégazé par barbotage d'azote pendant 20 minutes, puis placé sous agitation mécanique et porté à 95°C. A intervalles réguliers, des échantillons ont été prélevés sous atmosphère inerte.

- 20 La RMN du proton nous a permis de suivre la conversion du monomère. La détermination des masses molaires moyennes du polymère et de leur indice de polymolécularité a été réalisé par CES, grâce à une calibration universelle utilisant des standards de poly(styrène) et les coefficients de Mark-Houwink du poly(acrylate de butyle) dans le THF.

Les résultats sont reportés dans le tableau 4, ci-après.

Dans ce tableau :

- 25 - Tc BA signifie taux de conversion de l'acrylate de butyle,  
- Tc M signifie taux de conversion du méthacrylate de méthyle,  
- Tc G signifie taux de conversion globale

t(s)	Tc BA	Tc M	Tc G	$\ln(1/1-TcBA)$	$\ln(1/1-TcM)$	$\ln(1/1-TcG)$	Mn	Ip
900	0,11	0,23	0,22	0,11	0,27	0,24	10400	1,47
2100	0,15	0,32	0,30	0,16	0,38	0,35	13500	1,37
3300	0,17	0,38	0,35	0,19	0,48	0,43	14700	1,41
5700	0,25	0,48	0,45	0,28	0,66	0,60	16200	1,38
9000	0,30	0,74	0,67	0,35	1,35	1,12	17800	1,37

TABLEAU 4 ~ Résultats de l'exemple 5

Les résultats portés dans le tableau 4 permettent de tracer les courbes cinétiques qui sont représentées sur les figures suivantes :

Figure 7 :  $\ln(1/1-TcBA) = f(t)$  ;

Figure 8 :  $\ln(1/1-TcM) = f(t)$  ;

Figure 9 :  $\ln(1/1-TcG) = f(t)$  ;

Figure 10 :  $Mn = f(Tc G)$  ;

Figure 11 :  $IP = f(Tc G)$ .

### 5 > Exemple 6 :

On opère comme dans l'exemple 5, excepté que l'on réalise la copolymérisation à 120°C (au lieu de 95°C) et que l'on ajoute 0,0368 g de nitroxyde SG1.

Les résultats sont reportés dans le tableau 5 ci-après.

10

t(s)	Tc BA	Tc M	Tc G	$\ln(1/1-TcBA)$	$\ln(1/1-TcM)$	$\ln(1/1-TcG)$	Mn	Ip
900	0,11	0,18	0,17	0,12	0,20	0,24	19700	1,15
2100	0,05	0,27	0,24	0,05	0,32	0,35	26300	1,23
3300	0,17	0,31	0,29	0,19	0,37	0,43	37500	1,20
4500	0,13	0,33	0,30	0,14	0,41	0,60	46400	1,23
8100	0,15	0,48	0,43	0,16	0,65	1,12	61600	1,22
10200	0,26	0,62	0,56	0,31	0,97	1,12	71300	1,24

TABLEAU 5 ~ Résultats de l'exemple 6

Les résultats portés dans le tableau 5 permettent de tracer les courbes

15 cinétiques qui sont représentées sur les figures suivantes :

Figure 12 :  $\ln(1/1-TcBA) = f(t)$  ;

Figure 13 :  $\ln(1/1-TcM) = f(t)$  ;

Figure 14 :  $\ln(1/1-TcG) = f(t)$  ;

Figure 15 :  $Mn = f(Tc Global)$  ;

20 Figure 16 :  $IP = f(Tc Global)$ .

### > Exemples 7 et 8 :

Utilisation de l'acoxamine acide propionique / SG1 comme amorceur dans la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA).

25 > Mode opératoire :

Dans un ballon bicol en verre de 25 ml, on mélange 10 g de MMA et 198 g d'alcoxyamine acide propionique / SG1. Le mélange est placé sous atmosphère d'azote en effectuant 3 cycles pression réduite / azote, agité (agitation magnétique) et porté  
30 ensuite à une température de polymérisation déterminée.

### > Exemple 7 :

- Température de polymérisation : 25°C

Les résultats sont reportés dans le tableau 6 ci-après.

Dans ce tableau  $T_c M$  signifie taux de conversion du méthacrylate de méthyle.

Temps (heure)	$T_c M$	$M_n$	$I_p$
2	0,13	11 800	1,9
4	0,14	12 900	1,8
21	0,16	14 800	1,7
29	0,18	17 500	1,6
45	0,20	19 600	1,5
69	0,22	20 700	1,4

5

TABLEAU 6 ~ Résultats de l'exemple 7

➤ Exemple 8 :

- Température de polymérisation :  $45^\circ C$

Les résultats sont reportés dans le tableau 7 ci-après.

10

Dans ce tableau  $T_c M$  signifie taux de conversion du méthacrylate de méthyle.

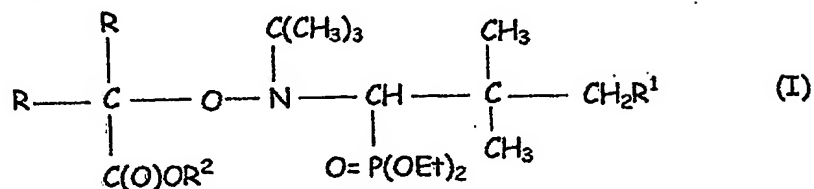
Temps (minutes)	$T_c M$
15	0,24
30	0,34
45	0,39
90	0,55
135	0,68

TABLEAU 7 ~ Résultats de l'exemple 8

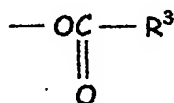
15

REVENDICATIONS

1. Alcoxyamines de formule :

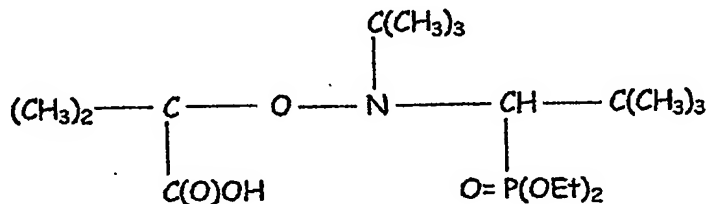


dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3, R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène ou un reste :

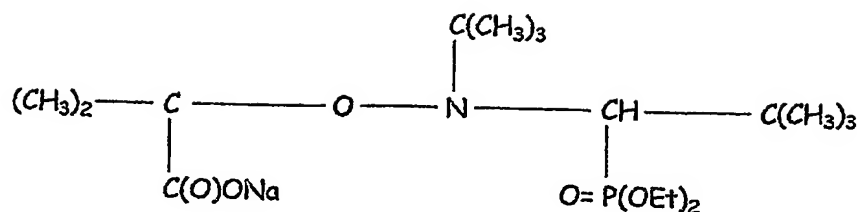


dans lequel R<sup>3</sup> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20, R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un métal alcalin tel que Li, Na, K ; H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>3</sub>HN<sup>+</sup>, à l'exclusion des alcoxyamines de formule (I) dans la formule desquelles R<sup>1</sup>=H et R<sup>2</sup> représente un radical alkyl, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6.

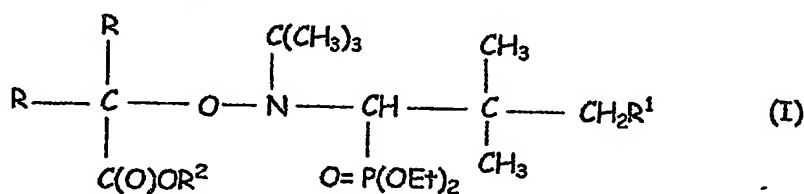
2. L'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)-aminoxy] propionique :



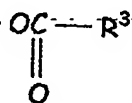
3. Le 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de sodium :



4. Utilisation comme amorceurs des (co)polymérisations d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en masse, en solution, en émulsion, en suspension, en miniémulsion, des alcoxyamines de formule :



dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3, R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène ou un reste :



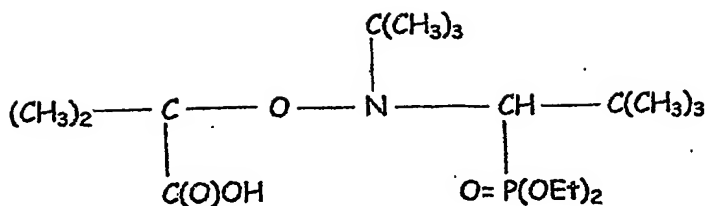
10

dans lequel R<sup>3</sup> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ; R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un métal alcalin tel que Li, Na, K ; H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>3</sub>HN<sup>+</sup> et présentant une constante cinétique de dissociation k<sub>d</sub>, mesurée à 120°C par RPE, supérieure à 0,05 s<sup>-1</sup> et, de préférence supérieure à 0,1 s<sup>-1</sup>.

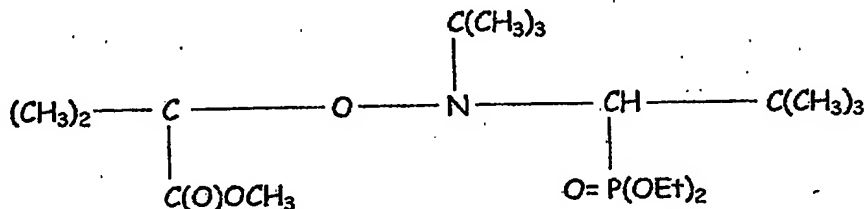
15

20

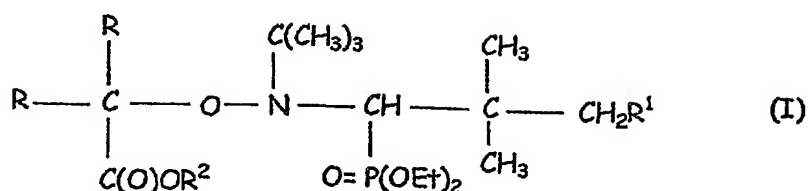
5. Utilisation selon la revendication 4 des alcoxyamines de formule (I) dans laquelle R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=H et R<sup>2</sup>=H, CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Li et Na.
6. Utilisation selon l'une des revendications 4 ou 5 de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)-aminoxy] propionique :



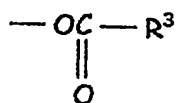
7. Utilisation selon l'une des revendications 4 ou 5 du 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de méthyle :



8. Utilisation selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que le monomère polymérisable par voie radicalaire est le styrène, l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide, la vinylpyrrolidinone ou un mélange d'au moins deux monomères précités.
9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le monomère est l'acrylate de butyle.
10. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le monomère est le méthacrylate de méthyle.
11. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le mélange de monomères est constitué d'acrylate de butyle et de méthacrylate de méthyle.
12. (Co)polymères obtenus par (co)polymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en masse, en solution, en émulsion, en suspension, en miniémulsion, en présence d'une alcoxyamine de formule :



dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3, R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène ou un reste :



5

dans lequel R<sup>3</sup> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ; R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un métal alcalin tel que Li, Na, K ; H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>3</sub>HN<sup>+</sup> et présentant une constante cinétique de dissociation k<sub>d</sub>, mesurée à 120°C par RPE, supérieure à 0,05 s<sup>-1</sup> et, de préférence supérieure à 0,1 s<sup>-1</sup>.

10

13. (Co)polymères selon la revendication 12, caractérisés en ce que le monomère polymérisable par voie radicalaire est le styrène, l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide, la vinylpyrrolidinone ou un mélange d'au moins deux monomères précités.
14. Polymères selon la revendication 13, caractérisés en ce que le monomère est l'acrylate de butyle.
15. Polymères selon la revendication 13, caractérisés en ce que le monomère est l'acrylate de méthyle.
16. Copolymères selon la revendication 13, caractérisés en ce que le mélange de monomères est constitué d'acrylate de butyle et de méthacrylate de méthyle.
17. Utilisation des (co)polymères selon l'une des revendications 12 à 16 pour réaliser des transformations chimiques.

30

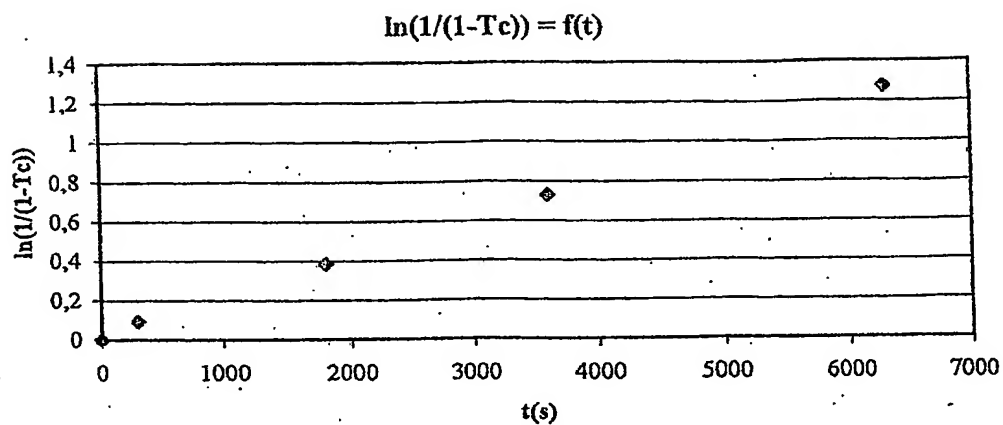


FIGURE 1

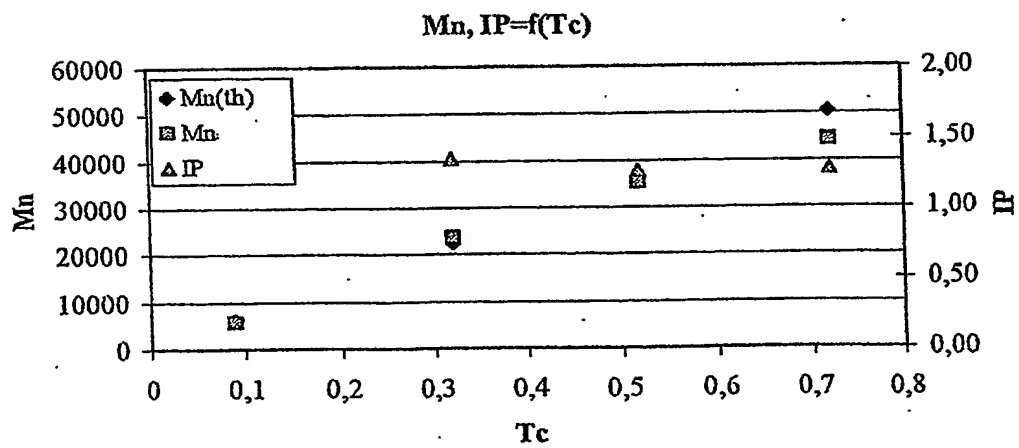


FIGURE 2



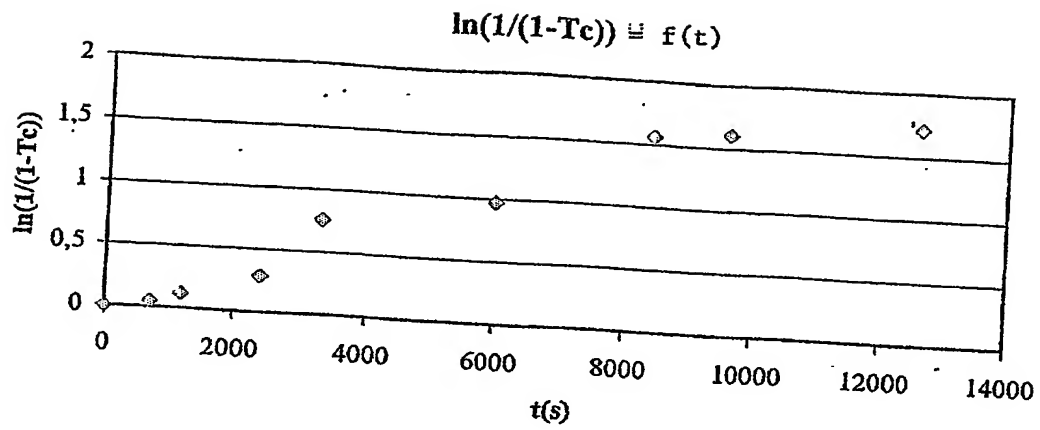


FIGURE 3

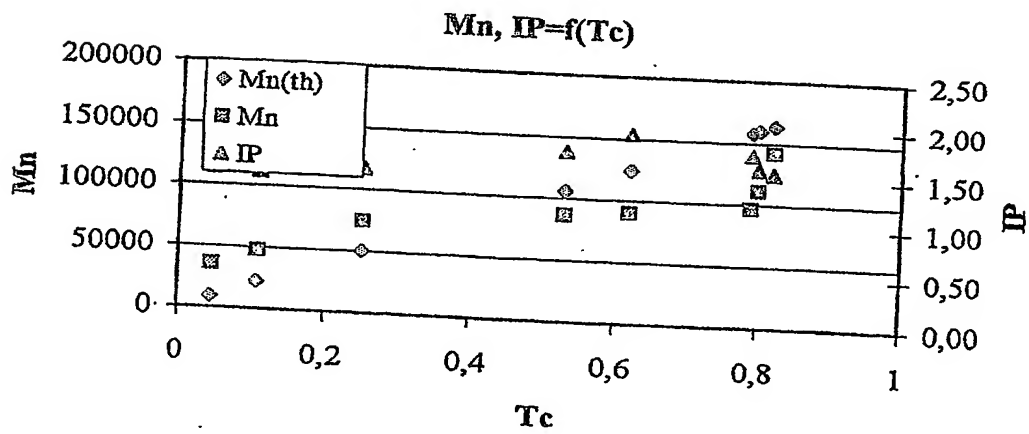


FIGURE 4

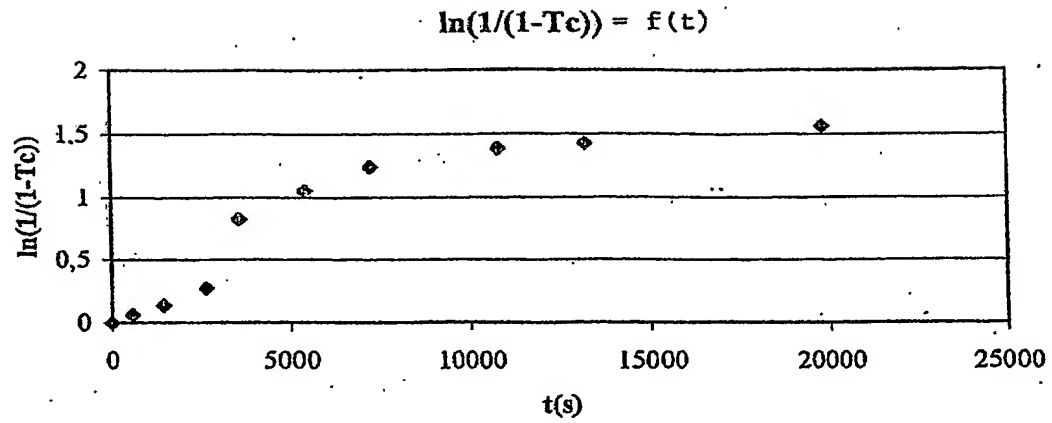


FIGURE 5

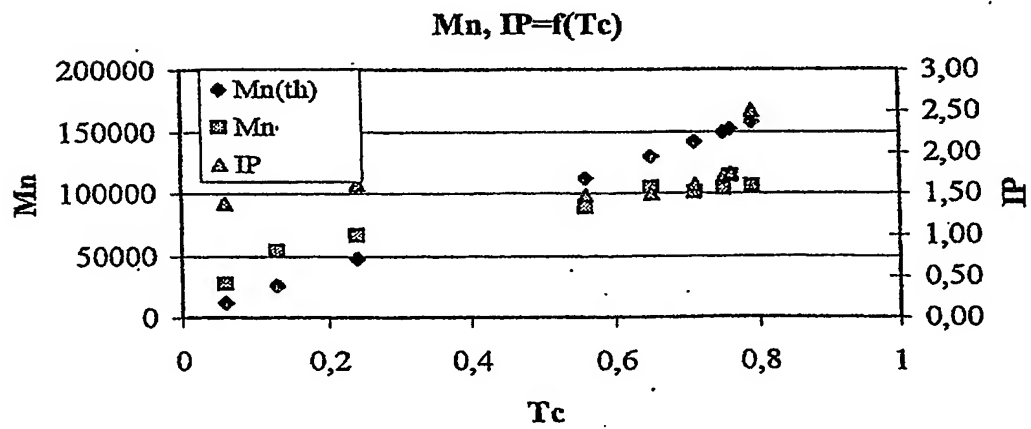
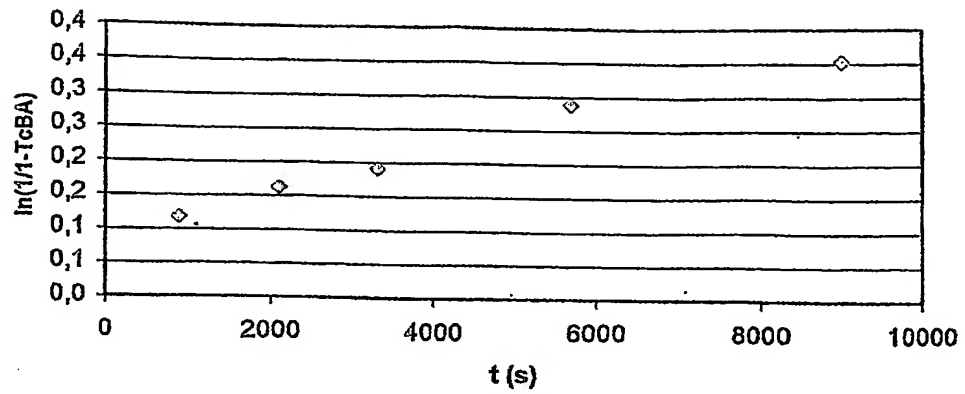
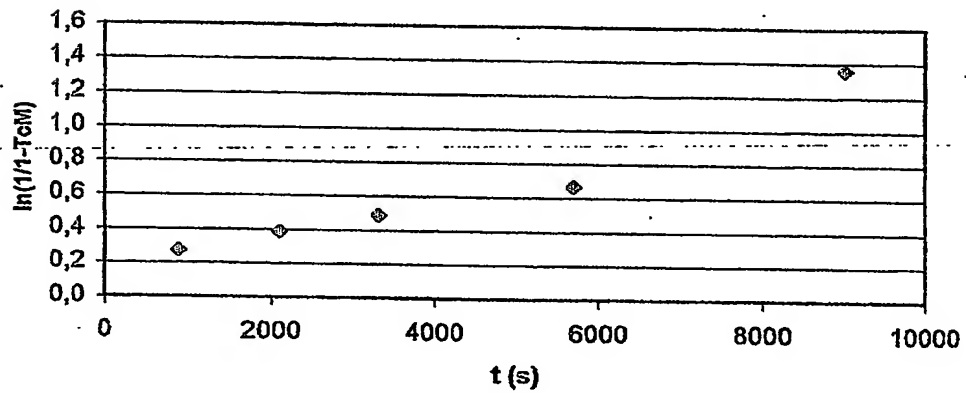


FIGURE 6

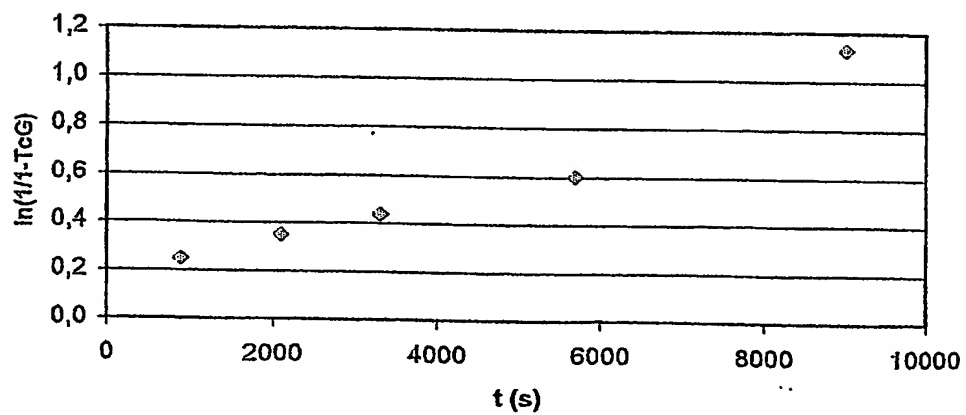
$$\ln(1/1-T_{cBA})=f(t)$$

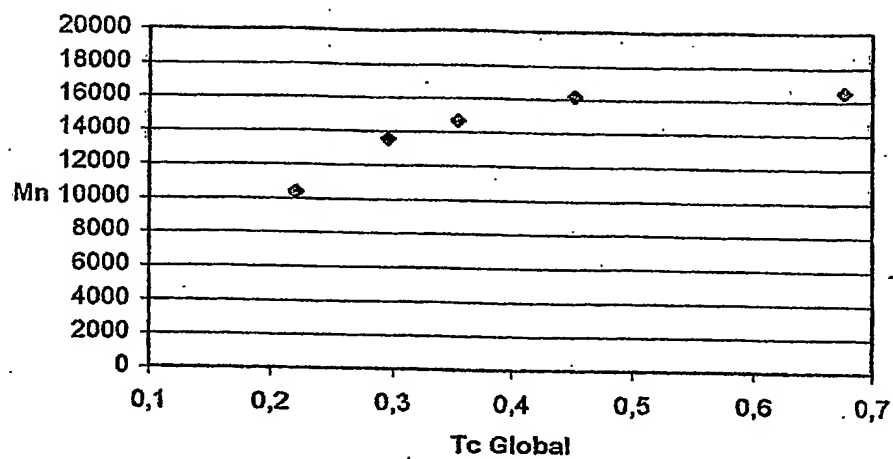
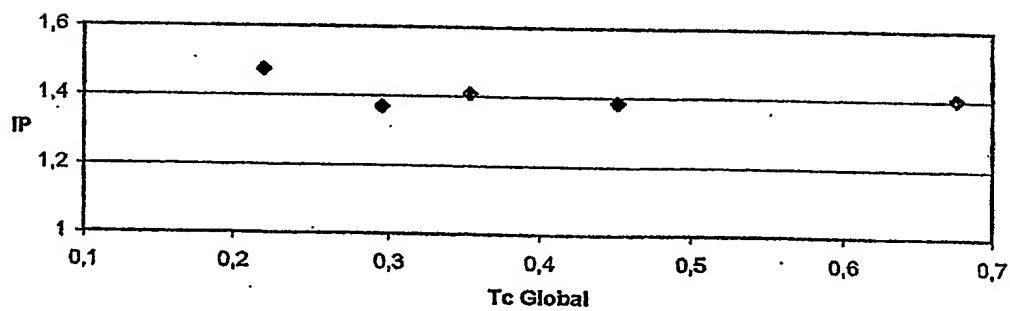
FIGURE 7

$$\ln(1/1-T_{cM})=f(t)$$

FIGURE 8

$$\ln(1/1-T_{cG})=f(t)$$

FIGURE 9

$M_n = f(T_c \text{ Global})$ FIGURE 10 $IP = f(T_c \text{ Global})$ FIGURE 11

$$\ln(1/1-T_{cBA})=f(t)$$

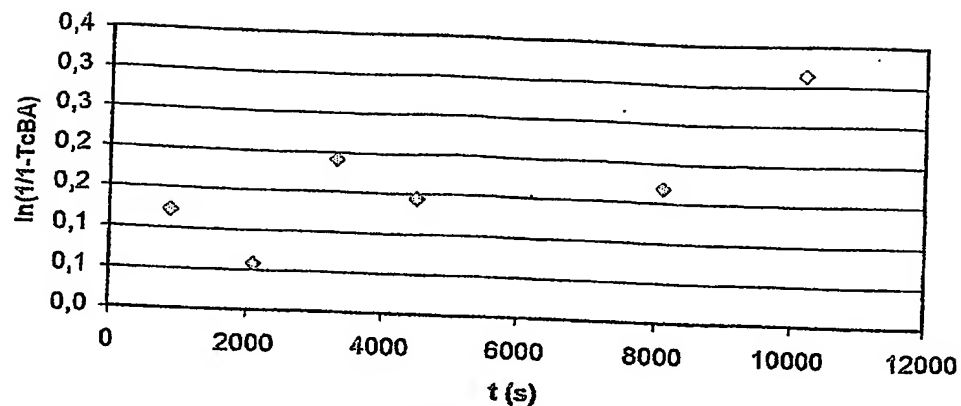


FIGURE 12

$$\ln(1/1-T_{cM})=f(t)$$

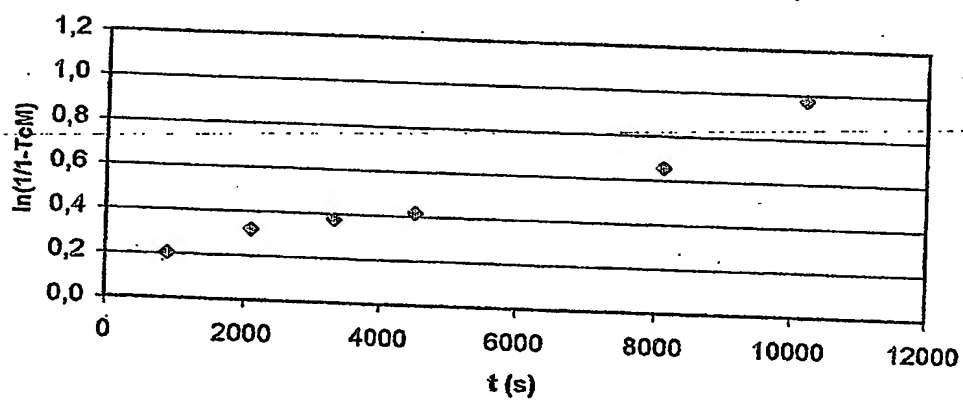


FIGURE 13

$$\ln(1/1-T_{cG})=f(t)$$

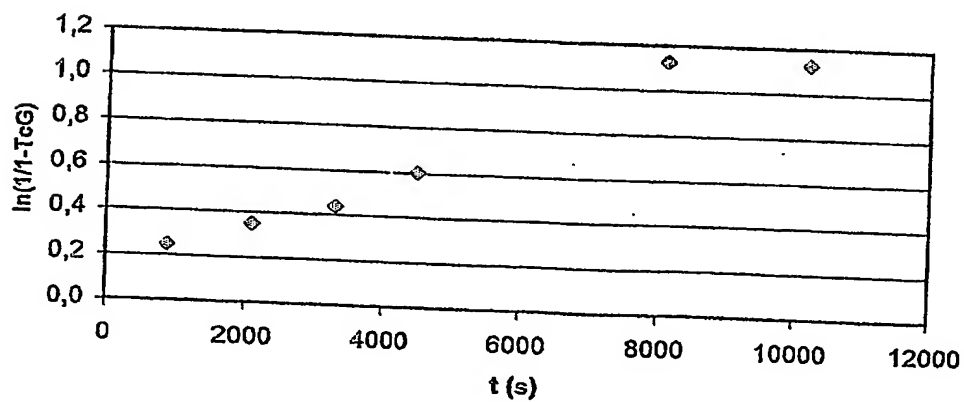
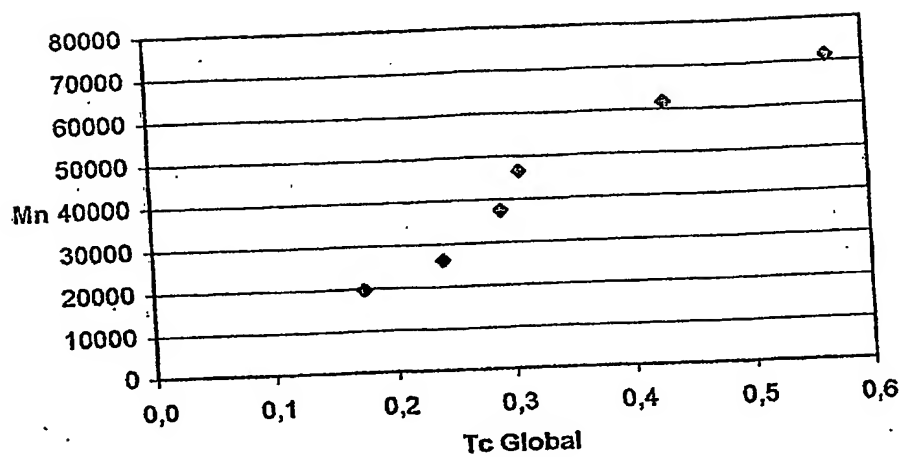
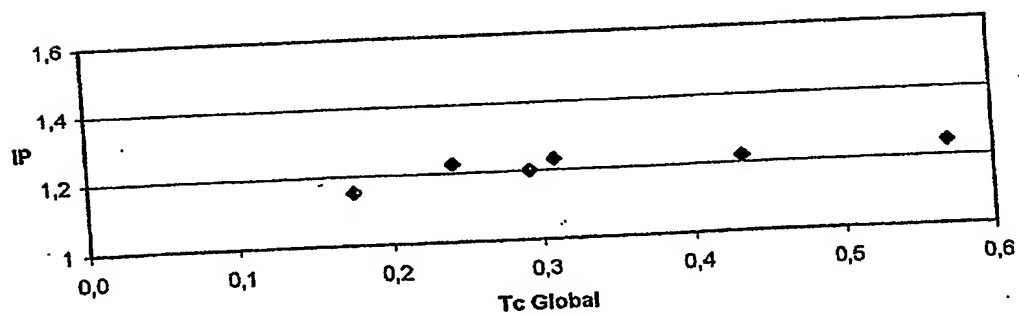


FIGURE 14

$$Mn=f(Tc \text{ Global})$$

FIGURE 15

$$IP=f(Tc \text{ Global})$$

FIGURE 16



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

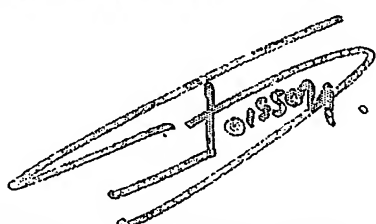
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 3..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 V / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PP/vm - AM 1878	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02.10030	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Alcoxyamines issues de nitroxydes b-phosphoré, leur utilisation en polymérisation radicalaire.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :  ATOFINA 4-8, cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		COUTURIER	
Prénoms		Jean-Luc	
Adresse	Rue	26 rue Lieutenant-Colonel Prévost	
	Code postal et ville	69006	LYON
Société d'appartenance (facultatif)		ATOFINA	
Nom		GUERRET	
Prénoms		Olivier	
Adresse	Rue	6 route du Lac	
	Code postal et ville	64230	MAZEROLLES
Société d'appartenance (facultatif)		ATOFINA	
Nom		BERTIN	
Prénoms		Denis	
Adresse	Rue	Résidence Bastide Madelaine 126 avenue de la Libération	
	Code postal et ville	13380	PLAN DE CUQUES
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pierre POISSON Le mercredi 7 août 2002			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 3..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur) -

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PP/vm - AM 1878	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02.10030	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Alcoxyamines issues de nitroxydes b-phosphoré, leur utilisation en polymérisation radicalaire.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :  ATOFINA 4-8, cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GIGMES	
Prénoms		Didier	
Adresse	Rue	Résidence Le Rove - Bât. B 86 avenue du Rove	
	Code postal et ville	13015	MARSEILLE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MARQUE	
Prénoms		Sylvain	
Adresse	Rue	Bise	
	Code postal et ville	07530	ANTRAIGUES SUR VOLANE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		TORDO	
Prénoms		Paul	
Adresse	Rue	7 boulevard du Jardin Zoologique	
	Code postal et ville	13004	MARSEILLE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pierre POISSON Le mercredi 7 août 2002			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.





**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

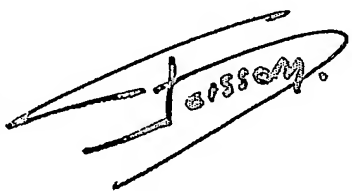
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 3. / 3..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 VI / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		PP/vm - AM 1878	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02.10030	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Alcoxyamines issues de nitroxydes b-phosphoré, leur utilisation en polymérisation radicalaire.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  ATOFINA 4-8, cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		CHAUVIN	
<b>Prénoms</b>		Florence	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	14 rue du Preyat	
	<b>Code postal et ville</b>	39300	SIROD
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Pierre POISSON Le mercredi 7 août 2002			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**